

明細書

触媒及び触媒の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、自動車排ガス、VOC(揮発性有機化合物)含有ガスの浄化等の各種用途に適用可能な触媒及びその製造方法に関する。特に、担体上に触媒粒子が好適な原子数・粒径で担持され、良好な活性、耐久性を備える触媒に関する。

背景技術

[0002] 触媒は多くの分野で使用されており、化合物合成反応、燃料電池反応等の反応促進の他、各種ガスの浄化等の各種の分野で使用されている。これまで使用されている触媒は、多くはアルミナ、シリカ等の金属酸化物やカーボンの多孔質体を担体とし、これに活性金属、特に、白金、パラジウム、ロジウム等の貴金属を担持したものである。

[0003] また、最近では、活性の向上を目的として複数の貴金属が担持された多元系触媒が一般的になりつつある。触媒金属の合金化は、例えば、白金とパラジウム、白金とロジウムのように2種以上の活性金属を固溶化させるものであるが、合金化することで構成元素間の相互作用による活性の向上という、单一金属が担持された触媒では見られない特性を示すことが多い。また、触媒金属を合金化することにより担体との相互作用を高めて失活を抑制するという効果も期待されている。

[0004] 更に、担体に関しても、アルミナ、シリカ、カーボン等に加えて、各種の担体の効能が研究されており、例えば、自動車排ガス処理用触媒では、最近、排ガス雰囲気の雰囲気変動を緩和するために、酸素吸蔵放出能を持つセリアや、セリアの酸素吸蔵放出能及び耐熱性を向上させたセリアジルコニア固溶体を添加する担体が用いられている。

[0005] 従来の触媒は、通常、多孔質酸化物担体にジニトロジアンミン白金や塩化白金酸、硝酸ロジウムといった金属塩溶液を含浸させて、原子状の金属を担体に担持させ、その後、還元雰囲気中で焼成することで製造されている。また、多元系触媒についても、担持する複数の金属の金属塩溶液を作成し、これと担体とを混合して複数の金

属イオンを担体上に吸着させた後、乾燥・焼成している。これらの製法により製造される従来の触媒では、担体上に原子状の金属粒子が担持された形態となっている。

特許文献1:特開昭60-50491号公報

特許文献2:特開昭63-116741号公報

[0006] 触媒の活性は、同じ触媒金属、担持量であれば、担持された触媒粒子の状態が触媒活性に大きな影響を及ぼし、原子状の触媒金属が分散担持された触媒よりも、触媒金属原子が集合してクラスター状態で担持されている触媒の方が高い触媒活性を示すからである。そして、従来の触媒で熱処理を行なうのは、原子状で担持された金属を移動・凝集させ、触媒粒子として機能しうる粒子径となるようにするためである。しかし、かかる従来の触媒においては、以下のような問題点がある。

[0007] 従来の触媒における問題としては、まず、粒径制御の問題が挙げられる。従来の熱処理を必須の工程とする触媒では、触媒粒子が、果たしてどの程度の原子数となっているかが厳密に考慮されているものではない。即ち、従来の触媒は、完璧に触媒粒子径を制御することは困難であり、触媒粒子の粒径が不均一である場合がある。このような不均一な触媒粒子を有する触媒は、活性に劣ることとなる。

[0008] また、従来の触媒では、合金触媒の形態において、担持状態が不均一となり、金属の合金化が不十分となることが多い。合金化は、構成元素同士が原子レベルで近接していることが必要であるが、従来の触媒のように原子状金属を担持させる場合、ゼータ電位の相違(吸着力の相違)等から金属の分布状態に不均一が生じるため、熱処理を行なうと吸着力の強い金属は、担体の表面に吸着する傾向にあるが、吸着力の弱い金属は、担体表面に吸着することが困難となり担体の細孔内部へと拡散するようになる。そして、このような状態の担体を焼成しても、担体表面に吸着力の強い金属同士が凝集して触媒粒子を形成する一方、担体内部に吸着力の弱い金属の触媒粒子が形成されるようになり、いくら熱処理を行なっても均一に合金化された触媒粒子を形成させることができない。そして、合金化が不十分な触媒は、上記の触媒金属粒子の粒径の問題と相まって、活性、特に製造直後の初期活性に劣ることとなる。

[0009] そして、従来の触媒には、その活性を長期間維持できる耐久性においても改善が必要である。耐久性の問題は、排ガス浄化触媒等高温で使用される用途で問題とな

り、活性低下の原因としては使用時の加熱に伴う触媒粒子の移動、凝集にあることが把握されている。従来の触媒では高温環境下では、担体上の触媒粒子は担体による拘束を解かれて移動可能となり、移動した触媒粒子が他の触媒粒子と接触・凝集し、粗大な触媒粒子となるため触媒全体の活性が低下するのである。

[0010] 更に、従来の触媒では、触媒粒子の状態が、担体となる金属酸化物の種類に影響されやすく、その特性に相違が生じやすい。例えば、アルミナのように金属に対する相互作用が比較的弱い金属酸化物を担体とする場合、原子状金属を担持してもその後の熱処理により金属原子が移動し易く凝集させることができる。但し、この触媒は、触媒使用時の熱によっても容易に触媒金属が移動してしまうため、かかる触媒では、比較的早期に触媒粒子の粗大化が生じ、失活してしまう。一方、セリアのような金属に対する相互作用が比較的強い金属酸化物を担体とする場合には、触媒金属原子が担持された段階で担体にロックされ移動し難くなり、熱処理を行なっても適切な粒径に凝集させることが困難となる。このように、従来の触媒は、担体の選択により特性が相違し、用途に応じた担体の選択を要するため、触媒メーカーにとっては、多数の製品管理の手間を要し煩雑である。

[0011] そこで、本発明は、上記した従来の触媒の擁する問題を解決すべく、触媒粒子が最適な担持状態で担体上に形成されている触媒、及び、その製造方法を提供する。そして、比較的低温の環境はもとより高温環境下でも高活性、高耐久性を発揮する触媒及びその製造方法を提供することを目的とする。

発明の開示

[0012] 本発明者等は、上記課題を解決すべく、鋭意検討を行い、その結果、所定の製造工程により製造される触媒において、触媒金属が好適な原子数で集合する触媒粒子を形成し、これが担体上に分散した状態となっていることを見出し、本発明に想到した。

[0013] 即ち、本発明は、原子数10～50000の1種又は2種以上の金属種と、前記金属種に結合する有機物とからなる複合錯体を、1種又は2種以上の金属酸化物、又は、カーボンからなる多孔質担体に担持し、前記多孔質担体を焼成してなる触媒である。

[0014] 本発明に係る触媒は、従来の焼成処理により原子状金属を凝集させることで触媒

粒子が形成された触媒に対し、予め触媒金属を10～50000個含む複合錯体(以下、単に錯体と称するときがある)を形成し、これを担体へ担持させることで、粒径(原子数)が制御された触媒粒子を備える触媒である。

[0015] 以下、本発明に係る触媒について、その製造方法と関連させつつ詳細に説明する。本発明に係る触媒の製造においては、まず、金属の金属塩溶液を製造する。ここで、金属塩溶液中の金属イオンは、触媒粒子を構成するものであるから、好ましい金属は、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、金、銀、ルテニウム、オスミウムである。金属塩溶液としては、これらの金属イオンが1種類のみが含まれているものでも良いが、2種以上の金属イオンを含んでいても良い。複数種の金属塩溶液とすることにより、多元系触媒(例えば、白金／パラジウム触媒、白金／ロジウム触媒)において、両金属が合金化した触媒が形成される。尚、このような2種以上の金属イオンを含む錯体の形成は、溶媒に目的とする複数種の金属塩を混合することで可能となる。また、本発明においては、触媒粒子を構成する金属は、上記貴金属(遷移金属)に加えて、鉛、ビスマス、セレン等にて構成されても良い。

[0016] この金属塩としては、具体的には、白金を含む錯体を製造する場合には、ヘキサクロロ白金酸、ジニトロジアンミン白金、ジニトロジアンミン白金硝酸塩、シスジアンミンジアクア白金硝酸塩、トランスジアンミンジアクア白金硝酸塩、テトラニトロ白金酸、テトラ(オキサラト)白金酸、シスジニトロジアクア白金、テトラアンミン白金水酸塩、ヘキサンミン白金水酸塩、テトラアンミン白金塩化物、ヘキサンミン白金塩化物、ヘキサヒドロキシ白金酸、酸化白金、塩化第1白金、塩化第2白金、テトラクロロ白金酸カリウムを適用できる。

[0017] パラジウムを含む複合錯体を製造する場合の金属塩としては、塩化パラジウム、テトラニトロパラジウム酸、硝酸パラジウム、ジクロロジアンミンパラジウム、テトラアンミンパラジウム硝酸塩、テトラアンミンパラジウム塩化物、テトラアンミンパラジウム水酸塩、トランスジアジアンミンパラジウム硝酸塩、ジニトロジアンミンパラジウム、ビス(エチレンジアンミン)パラジウム硝酸塩、ジアクア(エチレンジアンミン)パラジウム硝酸塩を適用できる。

[0018] ルテニウムを含む複合錯体を製造する場合の金属塩としては、塩化ルテニウム、硝

酸ルテニウム、テトラニトロシルジアクアルテニウム、酢酸ルテニウム、ヘキサンミンルテニウム硝酸塩、ペンタアンミンアクアルテニウム硝酸塩、ニトロシルペンタアンミンルテニウム硝酸塩、ヒドロキソニトロシルテラアンミンルテニウム硝酸塩を適用できる。

[0019] ロジウムを含む複合錯体を製造する場合の金属塩としては、塩化ロジウム、硝酸ロジウム、酢酸ロジウム、ペンタアンミンアクアロジウム硝酸塩、ペンタアンミンアクアロジウム硝酸塩、ペンタアンミンニトロロジウム、トリアクアロジウム硝酸塩、ヘキサンミンアクアロジウム硝酸塩を適用できる。

[0020] 金を含む複合錯体を製造する場合の金属塩としては、塩化金酸、シアノ化第2金カリウム、シアノ化金カリウム、テトラアンミン金硝酸塩、テトラニトロ金アンモニウム塩、ジアクア(1, 10-フェナントロリン)金硝酸塩を適用できる。銀を含む錯体を製造する場合の金属塩としては、塩素酸銀、硝酸銀、酢酸銀、乳酸銀を適用できる。

[0021] イリジウムを含む複合錯体を製造する場合の金属塩としては、ヘキサクロロイリジウム酸、三塩化イリジウム、ヘキサニトロイリジウム酸、トリス(オキサラト)イリジウム酸、ペンタアンミンアクアイリジウム硝酸塩、ニトロペンタアンミンイリジウム亜硝酸塩、ヘキサンミンイリジウム硝酸塩を適用できる。

[0022] 尚、金属塩溶液を製造する際の溶媒としては水、アルコール等の有機溶媒が適用できるが、好ましいのは水である。

[0023] そして、金属塩溶液と有機物を混合する。これにより溶媒に分散している金属イオンに有機物が結合し錯体を形成する。この錯体形成時において、有機物は溶媒中の金属イオンを捕集する形で金属イオンに化学的又は物理的に結合し複合錯体として安定的となる。

[0024] 複合錯体を構成する有機物は、金属イオンに対し物理的吸着又は化学結合による結合が可能な有機化合物であり、窒素、カルボキシル基、カルボニル基、アルコール基の少なくともいずれか一つを分子内に有するものが好ましい、具体的には、ポリエチレンイミン(以下、PEIと称するときがある。)、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアリルアミン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリ(N-カルボキシメチル)エチレンイミン、ポリ(N, N-ジカルボキシメチル)アリルアミン、又はこれらの共重合

体が好ましく、また、ポリアミノ酸、多糖類も好ましい。これらの有機物と金属イオンとが錯体を形成する際においては、有機物の置換基の種類によって錯体形成の様式が異なる。例えば、PEIの場合、錯体を形成する置換基は窒素であり、窒素と金属イオンとの配位結合により錯体が形成されるが、ポリアクrylic酸では錯体を形成する置換基はカルボキシル基であり、この場合はイオン結合により錯体を形成する。このように、有機物と金属イオンとは、有機物中の置換基による何らかの相互作用により金属イオンと結合し錯体を形成する。以下の説明においては、「結合」とは、配位及び相互作用を含む概念である。

[0025] 複合錯体中の金属イオンの数(触媒粒子の粒子径)は、混合する有機物の分子量により、10～50000の範囲に調整することができる。そして、この複合錯体中の金属イオンの数は、担体への担持後、そのまま触媒粒子中の金属原子数となる。複合錯体中の金属イオンの数の制御について、例としてPEIを有機物として用いた場合について説明すると以下のようになる。

[0026] 本発明において、触媒粒子の粒径を決定付ける因子としては、(1)有機物中、金属に対し相互作用を及ぼし得る置換基の数と、(2)混合する金属と有機物とのモル比である。有機物としてポリエチレンイミンを、金属としてジニトロジアンミン白金を用いて白金と錯体を形成させる場合、白金はPEI中の窒素原子と配位結合し、白金1原子当り2つのエチレンイミンモノマーと配位結合することとなる。ここで、エチレンイミンモノマーの分子量は43.07であることから、例えば、分子量50000のPEIは約1160の重合度を有する(約1160個のエチレンイミンよりなる。)。よって、分子量50000のPEIと白金とを過不足なく反応させる場合、PEI1分子当り580個の白金原子と反応し錯体を形成することができる。

[0027] 従って、本発明において、分子量50000のPEIを用いた場合には、PEI全体では580個の白金原子と配位して錯体を形成することができ、原子数580の白金粒子を触媒粒子とすると考えられるが、本発明者によれば、かかる単純な配分では触媒を形成することができないことを見出している。これは、PEI中の窒素原子は、高分子有機物の水溶性を保つための部位であることから、全ての窒素部位に白金を配位させると(つまり、白金とPEIとを過不足なく反応させると)、錯体は水溶性を失い

沈殿を生じさせてしまうため、錯体溶液として使用ができなくなるのである。

[0028] このPEIの例についての本発明者の検討によれば、錯体の水溶性確保の点では、白金1原子に対して窒素4原子以上の比率でPEIと白金とを混合することが好ましいことが確認されている(即ち、両者を完全に反応させる場合よりもPEIの反応量を増加させ、白金不足を生じさせが必要である)。そして、このような比率で混合した場合、PEI1分子中290個の白金原子が配位する複合錯体が形成され、これにより白金原子290個からなるクラスター状の触媒粒子が形成される。尚、このときの触媒粒子の還元処理後の粒径は約2.5nmである。

[0029] このようなことから、本発明では、有機物の分子量を増減させることで(置換基の数を増減させることで)相互作用を受けて結合する金属イオンの数を調整し、複合錯体中の金属イオンの数を調整することができる。但し、上記例にあるように、複合錯体の水溶性の確保の必要性から、有機物中の置換基と金属とが過不足なく相互作用を受けて結合するような混合比率より、金属イオンの混合率を低くして(有機物を過剰として)混合することが好ましい。そして、有機物の好ましい分子量としては、1000～250000であるが、金属種を介して高分子鎖を架橋させる場合には、さらに低分子量の有機物も適用できる。

[0030] 尚、有機物と金属塩溶液とを混合する際には、有機物を金属塩溶液に添加する形態をとっても良いが、金属塩溶液とは別に有機物を溶液化し、両溶液を混合しても良い。また、1の溶媒に金属塩、有機物を同時に混合しても良い。

[0031] 複合錯体が形成された後、これと、担体となる金属酸化物又はカーボンとを接触することで、複合錯体を担体へ担持することができる。本発明においては、担体が金属酸化物の場合、その種類に特に限定ではなく、どのようなものを用いても、本発明においては好ましい状態の触媒粒子が形成される。従って、アルミナ、シリカ、ジルコニアの他、セリアを含む担体、例えば、セリアージルコニア混合酸化物、セリアージルコニア-イットリア混合酸化物といった希土類金属酸化物の混合体も適用可能である。また、担体は、アルミニウム、ジルコニウム、ケイ素、チタン、ランタン、セリウム、ネオジウム、イットリウムの少なくとも一つを含んでも良い。尚、複合錯体の担体への担持の方法としては、複合錯体の溶液に金属酸化物粉末を添加しても良いが、金属酸化物粉末

が分散する分散液に複合錯体の溶液を滴下する形態を探っても良く、特に限定されるものではない。

[0032] 以上の複合錯体の担持工程により、金属が好ましい原子数で凝集した触媒粒子が担体上に担持される。本発明者によれば、担持工程後の触媒を焼成処理した場合でも従来の触媒以上の活性を有する触媒を製造することができる。本発明では担持直後から触媒金属原子が凝集した状態で担持されていることから、担持後の焼成処理による触媒粒子の移動により容易にクラスター状の触媒粒子が形成させることができ。特に、アルミナのような相互作用の比較的弱い担体を用いた場合、焼成処理による触媒粒子の移動が速やかに起こるので、焼成処理によるクラスター状粒子の形成が容易である。

[0033] 一方、担持後の複合錯体が担持された担体を還元処理し、担体上の金属イオンを還元することによっても、クラスター状の触媒粒子が形成される。そして、これにより、より高い活性、特に、高温環境下での活性を期待することができる触媒となる。

[0034] この還元処理としては、還元剤の添加によるものが好ましい。還元剤としては、水素、ギ酸、エタノール、メタノール、プロパノール、ブタノール、ホルムアルデヒド、水素化ホウ素ナトリウム、ヒドラジン、ジメチルアミンボラン、トリメチルアミンボランが適用できる。

[0035] 還元剤の添加は、担体を含む錯体溶液を濾過して、金属イオンが担持された担体を回収して還元剤と接触させても良いが、好ましい方法としては、担体を含む錯体溶液に直接還元剤を添加する方法である。このようにすると、1つの溶液系で、錯体形成→錯体担持→還元処理、と一連の処理を行なうことができ触媒の製造効率が極めて高くなる。この場合、水素化ホウ素ナトリウムやギ酸のような比較的還元力の強い還元剤にて還元する事が好ましい。還元力の強い還元剤を用いることで、還元温度を低くすると共に、還元時間の短縮を図ることができるからである。尚、本発明では、凝集した金属イオンを担体上に固定した後に還元するものであり、強い還元剤を用いても生成するクラスター粒子は安定であり、異常凝集を生じさせて粗大な触媒粒子を形成させることはない。

[0036] また、本発明では、還元剤として水素のような気体も適用することができ、この場合

には、錯体担持の後に担体を回収し乾式還元しても良い。この乾式還元の利点としては、還元時に加熱を行なう際、湿式還元の場合は水をも加熱する必要があるが、乾式の場合は粉末のみの加熱で良いため、エネルギー的に極めて有利である点が挙げられ、また還元のための反応容器も極めて小さくて良いという利点もある。尚、以上説明した還元処理は、焼成工程の前後いずれで行なっても良い。

[0037] また、本発明に係る触媒は、補助的な触媒粒子として、更に、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類金属元素の少なくともいずれかが担持されていても良い。これらの補助的触媒金属は、本発明に係る触媒を排ガス浄化触媒として利用する際、NO_x吸収機能等を付与することができる。また、この補助金属を担持させた触媒は、炭化水素燃焼活性を有する触媒について、VOC浄化触媒としての機能を強化することができる。このとき、アルカリ金属元素は、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムが好ましく、アルカリ土類金属元素は、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムが好ましく、希土類金属元素としては、ランタン、セリウムを担持することが好ましい。

[0038] これらの補助的な触媒粒子の担持量の範囲は、ベースとなる触媒の機能により異なる。例えば、NO_x吸収機能等が付与された排ガス浄化触媒については、触媒に対して5ー40重量%とすることが好ましい。5重量%未満ではその効果が小さく、また、40重量%を超えて添加してもその効果に差がないばかりか、主となる触媒粒子(金属)の担持量が減少するため基本的な触媒活性が低下するからである。一方、VOC燃焼を目的とする触媒では、0.5ー5重量%とするのが好ましい。0.5重量%未満では効果が小さく、また5重量%を超えて添加しても効果が小さいばかりか、反応活性が低下するからである。VOC触媒を目的とする触媒における補助的な粒子の担持量は、目的とする排ガス中に含まれる浄化成分の濃度と排ガス速度にみあつた最小量で良い。尚、補助金属の添加は、触媒の使用時に添加されれば良く、触媒の調製時(複合錯体を担持後に焼成、還元する時)に補助金属も担体上に存在していても良いが、既に焼成等を経た触媒に補助金属を添加しても良い。後者の方法に関しては、例えば、ハニカム構造体等により触媒が支持体された触媒体を製造する際、触媒をスラリー化しこれに補助金属を添加した後にスラリーに支持体を浸漬させる場

合があるが、このような添加方法でも良い。

[0039] 以上述べたように、本発明に係る触媒は、触媒粒子の径(原子数)が適正範囲に制御され、高い反応活性を発揮すると共に、長時間使用に伴う触媒粒子の粗大化が抑制されていることから、優れた耐久性を発揮する。

[0040] 本発明に係る触媒では、担体上に適度に金属原子がクラスター化した触媒粒子が形成されている。これは、触媒粒子を形成するための前駆体として複合錯体を用いたことによるが、複合錯体中の金属原子の数は、上記したように、調整可能である。また、本発明は、触媒粒子の合金化に特に有用であり、合金となる2種以上の金属原子に有機物を結合させて複合錯体とすることで、焼成、還元時に好適に合金化した触媒粒子が形成されている。これは、従来の原子状金属が担持された従来の触媒では期待できない状態であり、担体種類を選ぶことなく発現するものである。

[0041] そして、本発明に係る触媒の製造方法は、触媒の製造工程として比較的簡便な方法といえる。即ち、本発明では金属塩溶液の製造、複合錯体の形成及び担体への担持を一つの装置(反応器)で行うことができ、従来の金属塩溶液を直接担持する原子状担持の方法と同等の簡便性を有する。また、本発明に係る方法でも複合錯体担持後に還元処理を行っても良いが、本発明では、還元処理後の処理時間の短縮を図ることができる。つまり、本発明では複合錯体を形成した段階で触媒粒子の粒径の調整が完了しているため、還元力の強い還元剤(例えば、ジメチルアミンボラン、ヒドラジン、水素)を適用することで、速やかに金属イオンを還元し好適な粒径の触媒粒子とすることができる。これに対し、従来の原子状担持では、本触媒で行なう還元処理と同程度の処理によっては原子状の触媒粒子の凝集は生じないため、その後に熱処理を行って触媒粒子の凝集させる工程が必須となる。

[0042] 本発明に係る触媒は、自動車排ガスの浄化用途のように、長時間高温で使用されても活性が低下しない耐久性が要求される用途においても有用である。このとき、一般的なガソリンエンジン用触媒に加えて、ディーゼルエンジン用触媒、リーンバーンエンジン用触媒に適用可能である。

[0043] また、本発明に係る触媒は、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類金属元素を補助的な触媒粒子として担持されることでより好適な特性を示す。例えば、

ディーゼル排ガスの浄化においては、アルカリ金属元素等の担持により、活性の向上を図ると共に、触媒にNO_x吸蔵能を保持させることができる。また、ディーゼル排ガス浄化においては、NO_xの浄化とPM(粒子状物質)の浄化とを同時に行うための触媒システム(DPNR)の検討が行われており、本発明に係る触媒は、補助金属を備えることで、このDPNR触媒としても好適である。

[0044] 本発明に係る触媒は、自動車排ガスの他、各種用途に供される触媒として有用であり、VOC(揮発性有機化合物)の燃焼・浄化用途のように、製造直後の初期活性を重視しつつ高温加熱後の劣化が少ないことが用途において特に有用である。本発明に係る触媒は、この炭化水素(トルエン)の反応中間体(安息香酸)の燃焼反応と同時に、反応中間体の燃焼を速やかに生じさせることができる。

[0045] そして、VOC浄化用途の触媒でも補助金属の担持は有用である。オレフィン類、芳香族炭化水素等の炭化水素の燃焼分解においては、本触媒の如く、反応活性を高くし、浄化温度を低くしようとすると、燃焼反応の際の中間体である有機酸の浄化が律速となる。例えば、トルエンの燃焼においては、トルエンは燃焼により最終的には二酸化炭素と水とに分解されるが、その反応中間体として安息香酸を経て反応が進行する。この場合、トルエンを効率的に燃焼させるためには、トルエン→安息香酸の反応と同時に、安息香酸→二酸化炭素+水の反応を進行させる必要がある。この点、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類金属元素といった塩基性の金属を補助金属として担持させることで、反応中間体である有機酸の触媒への吸着が強固となり、触媒上の保持時間が増大することによるが、これにより、本発明に係る触媒がより有効に作用することができる。

図面の簡単な説明

[0046] [図1]実施例1及び比較例2に係る触媒によるトルエンの浄化性能を示す図。

[図2]実施例1にカリウムを添加した触媒によるトルエンの浄化性能を示す図。

発明を実施するための最良の形態

[0047] 以下、本発明の好適な実施形態を比較例と共に説明する。本実施形態では、(A)VOC浄化触媒のように初期活性を重視する用途(600℃未満の温度にて使用される触媒)と、(B)排ガス浄化触媒のように耐久性が要求される用途(800～1000℃の

高温で長期加熱される触媒)に対応する試験を行なった。更に、(C)補助金属添加の効果を確認するための試験も行なった。

[0048] A:初期活性に関する検討

実施例1(Pt/Pd/Al₂O₃触媒)

ジニトロジアンミン白金硝酸溶液17.84g(Pt濃度4.54wt%)と硝酸パラジウム溶液4.32g(Pd濃度4.40wt%)を蒸留水にて100mLにメスアップして金属塩溶液を製造した。一方、平均分子量50000のポリエチレンイミン(PEI)2.21gを蒸留水にて100mLにメスアップした。そして、金属塩溶液10mLと、PEI溶液4mLとを混合して攪拌した後、この混合溶液を、10gのアルミナが分散した溶液に滴下し、pH10になるまでアンモニアを滴下し、アルミナ担体上に複合錯体を吸着させた。

[0049] 次に、この担体が分散する分散液を50°Cに加熱し、3wt%ジメチルアミンボラン水溶液30mLを1時間かけて滴下し、50°Cに保持して2時間攪拌することでPtを還元した。その後、分散液をろ過し、得られた粉末を110°Cで一晩乾燥させた後、空气中で450°Cで2時間焼成することでPt/Pd/Al₂O₃触媒を得た。

[0050] 実施例2(Pt/Pd/Al₂O₃触媒(還元処理なし))

実施例1において、複合錯体を吸着させたアルミナを110°Cで乾燥した後、還元処理を行なわずに空气中450°Cで2時間焼成しPt/Pd/Al₂O₃触媒を得た。

[0051] 実施例3(Pt/Al₂O₃触媒(還元処理あり))

実施例1において、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液22.03g(Pt濃度4.54wt%)のみを用いて金属塩溶液を製造し、その他は実施例1と同様にして、Pt/Al₂O₃触媒を得た。

[0052] 比較例1(Pt/Pd/Al₂O₃(原子状担持))

10gのアルミナを30mlの水に分散させた分散液に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液1.78g(Pt濃度4.54wt%)と硝酸パラジウム溶液0.43g(Pd濃度4.40wt%)を滴下した後、30分攪拌することで担体上に原子状の白金、パラジウムを吸着させた。その後、分散液をろ過し、得られた粉末を110°Cにて一晩乾燥した後、空气中450°Cにて2時間焼成する事でPt/Pd/Al₂O₃触媒を得た。

[0053] 比較例2(Pt/Al₂O₃(原子状担持))

比較例1においてジニトロジアンミン白金硝酸溶液2. 20g(Pt濃度4. 54wt%)のみを、10gのアルミナ分散液(溶媒:水30mL)滴下し、その他は比較例1と同様にしてPt/ Al_2O_3 触媒を得た。

[0054] 反応活性試験1

以上製造した触媒について、プロピレン分解反応試験を行い、50%転化温度を測定した。反応試験は固定床流通反応装置を用い、製造直後及び熱処理を行なった触媒について、以下の条件にて行った。その結果を表1に示す。

[0055] 反応試験条件

- ・プロピレン濃度:640ppm
- ・酸素濃度:2.56%(窒素バランス)
- ・触媒量(W/F):0. 5g-cat·min/L
- ・触媒熱処理温度:製造直後、800°C×50時間

[0056] [表1]

	製造条件		50%転化温度	
	担体	金属粒子	製造直後	800°C×50hr
実施例1	Al_2O_3	Pt/Pd 錯体	92	134
実施例2		Pt/Pd 錯体 (還元無)	122	124
実施例3		Pt 錯体	132	260
比較例1	Al_2O_3	Pt/Pd 原子状	161	136
比較例2		Pt 原子状	192	267

[0057] 表1から、実施例1～3の複合錯体を担持した触媒は、製造直後のフレッシュな状態における活性が高い。特に実施例1にかかる触媒は、顕著である。一方、熱処理後の活性に関しては、実施例2に係る触媒において熱処理前後の活性の変動が少ない。複合錯体を経て製造される触媒における還元処理の有無による特性の相違としては、還元処理を行っていない触媒は、製造直後の活性については、還元処理を

行った触媒より劣るが、高温加熱後の活性の落ち込みが還元処理を行ったものより小さい。このことから、還元処理を行った触媒は、触媒層温度が比較的低温(600°C未満)となるような環境での使用に適し、還元処理を行わない触媒は、比較的高温(600°C以上)の環境下での使用に好適であり、両者の使い分けが有用である。尚、比較例1に係る触媒は、熱処理により活性が向上しているが、これは、熱処理により原子状金属が移動・凝縮し合金粒子が形成されたことによる。しかし、白金とパラジウムの吸着特性の違いから、熱処理のみによって合金粒子の組成を均一なものとするのは困難であるため、比較例1は実施例1、2程に触媒活性を高くすることはできない。また、比較例1でみられる活性の向上は一時的なものであり、加熱時間の上昇と共に触媒粒子が粗大化し、活性が低下することが確認されている。

[0058] 反応活性試験2

次に、実施例1、比較例2(一般に使用されているVOC浄化触媒である)に係る触媒を用いてハニカム触媒体を製造し、トルエンの浄化試験を行なった。この試験は、触媒をスラリー状(溶媒:水)にし、これに触媒支持体であるハニカム構造体(材質:20Cr-5Al-Fe)を浸漬し、貴金属担持量が2g/L、1g/Lとなるように調整した触媒体を用いた。そして、触媒体にトルエン含有ガス(トルエン濃度300ppm)をSV60000h⁻¹で通過させ、触媒入口温度を変化させつつ浄化率を測定して評価した。

[0059] 図1は、この試験結果を示すものである。図1からわかるように、実施例1に係る触媒を使用する触媒体は、比較例1と比較して浄化温度の低温化が図られていることが確認された。この傾向は、貴金属担持量を変更しても同様にみられ、実施例1に係る触媒は、高い初期活性を有し、VOC浄化触媒としても有用であることが確認された。

[0060] B:耐久性に関する検討

実施例4(Pt/Rh/Al₂O₃触媒)

実施例1において、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液17.84g(Pt濃度4.54wt%)と硝酸パラジウム溶液4.32g(Pd濃度4.40wt%)に替えて、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液18.06g(Pt濃度4.54wt%)と硝酸ロジウム溶液1.81g(Rh濃度10.0wt%)とを混合し、これを蒸留水で100mLにメスアップしたものを金属塩溶液とした。その他の工程は実施例1と同様とした。

[0061] 実施例5(Pt/Rh/Al₂O₃触媒(還元処理なし))

実施例4において、混合溶液(複合錯体)を担持させた担体を110°Cで乾燥させたものをそのまま触媒とした。

[0062] 比較例3(Pt/Rh/Al₂O₃(原子状担持))

比較例2において、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液に替えて、実施例4と同様のジニトロジアンミン白金硝酸溶液と硝酸ロジウム溶液とを混合した金属塩溶液を用いた。その他の工程は比較例2と同様とした。

[0063] 以上製造した触媒について、まず、CO吸着量を測定した。このCO吸着量の測定では、COが表面に露出する白金1原子に1分子のCOが吸着することから、そのカウント数から担持させた白金のうち表面に露出しているものの割合を算出することができる。この割合を分散度と称し、分散度1で全ての白金が原子状で存在していることを示し、この数値が低い程白金が凝集し(クラスター状で)存在していることを示す。この試験は、触媒を前処理として200°Cで水素還元した後に、TCD検出器を用いCOパルス法にて測定した。この結果を表2に示す。

[0064] [表2]

	製造条件		分散度
	担体	金属粒子	
実施例 3	Al ₂ O ₃	Pt 錯体	0.46
実施例 4		Pt/Rh 錯体	0.47
実施例 5		Pt/Rh 錯体 (還元無)	0.51
比較例 2	Al ₂ O ₃	Pt 原子状	0.82
比較例 3		Pt/Rh 原子状	0.83

[0065] 表2から、比較例2、3の触媒は分散度が0.8程度であり、これらの触媒では担持された貴金属がほぼ原子状で分散していることが確認された。これに対し、実施例3～5の触媒では分散度が0.46～0.51となっており、貴金属が凝集して担持されていることが確認された。この結果は、アルミナのような相互作用が比較的弱い担体を適

用する場合、焼成工程により触媒粒子の移動、凝集が生じても触媒粒子の大きさがさほど大きくなることはないことを示している。これに対し、実施例に係る触媒では、触媒粒子を担持した段階で所望の粒径の触媒粒子を形成しており、これが上記分散度を示す要因である。

[0066] 反応活性試験3

各触媒についてプロピレン分解反応試験を行い、50%転化温度を求めた。反応試験は固定床流通反応装置を用い、製造直後及び熱処理を行なった触媒について、以下の条件にて行った。その結果を表3に示す。

[0067] 反応試験条件

- ・プロピレン濃度: 640ppm
- ・酸素濃度: 2.56% (窒素バランス)
- ・触媒量(W/F): 0.5g-cat·min/L
- ・熱処理温度: 製造直後、800°C × 5時間、1000°C × 5時間

[0068] [表3]

	製造条件		50%転化温度		
	担体	金属粒子	製造直後	800°C × 5hr	1000°C × 5hr
実施例 3	Al_2O_3	Pt 錯体	132	243	259
実施例 4		Pt/Rh 錯体	108	213	232
実施例 5		Pt/Rh 錯体 (還元無)	116	210	234
比較例 2	Al_2O_3	Pt 原子状	192	254	263
比較例 3		Pt/Rh 原子状	178	238	248

[0069] 表3から、実施例3～5の複合錯体を担持した触媒は、製造直後の段階から転化温度が低く触媒活性に優れている。また、高温加熱した場合、原子状金属をアルミナ担持した比較例2、3の触媒は熱処理温度の上昇と共に活性が低下している。これは、熱処理により触媒粒子の粗大化が生じたためである。この点、実施例3～5に係る触媒も、加熱温度の上昇により活性の低下はみられる。しかし、転化温度は比較例より

も低く、高温化でも実施例に係る触媒の方が高活性であることがわかる。

[0070] 反応活性試験4

次に、熱処理時間を長時間とした場合の触媒活性の維持の有無について検討した。ここでの熱処理条件は、製造直後(450°C × 2時間の焼成後)を経過時間0時間として下記のように設定した。反応試験の条件は、上記と同様とした。

[0071] 热処理条件

- ・800°C × 5時間
- ・800°C × 50時間
- ・800°C × 200時間

大気中で上記の温度、時間にて加熱

[0072] [表4]

	製造条件		50%転化温度			
	担体	金属粒子	製造直後	800°C × 5hr	800°C × 50hr	800°C × 200hr
実施例 3	Al_2O_3	Pt 錯体	132	243	260	272
実施例 4		Pt/Rh 錯体	108	213	227	233
実施例 5		Pt/Rh 錯体 (還元無)	116	210	228	232
比較例 2	Al_2O_3	Pt 原子状	192	254	267	273
比較例 3		Pt/Rh 原子状	178	238	242	245

[0073] 表4から、比較例2、3に係る触媒は、熱処理時間の増大と共に活性が低下し続ける傾向にあり、活性の値自体も実施例より低い。この理由は反応活性試験3の場合と同様、触媒粒子の移動、粗大化の有無による。

[0074] 以上の2つの燃焼試験から、実施例に係る触媒は、優れた触媒活性、耐久性を有することがわかったが、これらに加え、実施例では触媒粒子の合金化の可否も良く示している。即ち、実施例4に係る触媒は、実施例3と比較すると、各温度域で転化温度が約30°C低下し、良好な活性を示す。これに対し、実施例2と同様に白金とロジウムとを担持した比較例3では転化温度を20°Cも下げることができない。これは、比較

例3では、折角、複数の貴金属を担持させても合金化が生じておらず、その効果を十分発揮できなかったことを示す、そして、実施例4では、白金とロジウムと効果的に合金化させることにより、担体であるアルミナと親和力の大きい $\text{Rh}_{2/3}\text{O}_3$ 、 RhO 、 PdO 等を生成し、触媒粒子が担体上を移動することを抑制し(アンカー効果)、粒成長を抑制していることからかかる結果が生じたものと考えられる

[0075] また、実施例5のような還元処理を行なっていない触媒についても、優れた触媒であることが確認できた。この触媒がかかる高活性を示すのは、複合錯体担持後の焼成処理により、有機物の焼失と共に触媒粒子の移動、凝集が生じたためと考えられる。従って、比較例3でも焼成により触媒粒子を凝集させるという、従来の方法と同様の機構が期待されるが、従来法のような原子状の触媒粒子の凝集と本発明のような予め粒径を調整した触媒粒子の凝集とを比較すれば、前者には限界があることは容易に推定できる。そして、この推定は上記試験結果により支持されるものである。尚、このような効果は、アルミナのような相互作用の弱い担体を適用するときに生じやすいと考えられる。

[0076] 次に、担体をアルミナからCZOに変更して、上記と同様の検討を行なった。

[0077] 実施例6(Pt/CZO触媒)

実施例3において、担体であるアルミナ10gに替えて、10gのCZOを適用し、その他の工程を実施例1と同様にしてPt/CZO触媒を得た。110°Cで乾燥後の触媒をTEMで観察したところ、約3nmのPt粒子の存在が確認できた。

[0078] 実施例7(Pt/Pd/CZO触媒)

実施例6において、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液に替えて、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液17.84g(Pt濃度4.54wt%)と硝酸パラジウム溶液4.32g(Pd濃度4.40wt%)とを混合し、これを蒸留水で100mLにメスアップしたものを金属塩溶液とした。その他の工程は実施例4と同様とし、Pt/Pd/CZO触媒を得た。また、ここでも乾燥後の触媒をTEMで観察したところ、約3nmの粒子の存在が確認でき、EDXによる分析を行ったところ、单一粒子内にPt及びRhの存在が確認できた。

[0079] 実施例8(Pt/Rh/CZO触媒)

実施例6において、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液に替えて、ジニトロジアンミン白

金硝酸溶液17.95g (Pt濃度4.54wt%) と硝酸ロジウム溶液1.85g (Rh濃度10.0wt%) とを混合し、これを蒸留水で100mLにメスアップしたものを金属塩溶液とした。その他の工程は実施例6と同様とし、Pt/Rh/CZO触媒を得た。また、ここでも乾燥後の触媒をTEMで観察したところ、約3nmの粒子の存在が確認でき、EDXによる分析を行ったところ、単一粒子内にPt及びRhの存在が確認できた。

[0080] 比較例4(Pt/CZO触媒(原子状担持))

比較例2において、10gのアルミナに替えて、10gのCZOを用い、その他を比較例1と同様にしてPt/CZO触媒を得た。

[0081] 比較例5(Pt/Pd/CZO(原子状担持))

比較例4において、CZO分散液に滴下する金属塩溶液を、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液1.78g (Pt濃度4.54wt%)、硝酸パラジウム溶液0.43g (Pd濃度4.4wt%) に替え、その他は比較例4と同様にしてPt/Pd/CZO触媒を得た。

[0082] 比較例6(Pt/Rh/CZO(原子状担持))

比較例4において、CZO分散液に滴下する金属塩溶液を、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液1.80g (Pt濃度4.54wt%)、硝酸ロジウム水溶液0.185g (Rh濃度10wt%)、に替え、その他は比較例4と同様にしてPt/Rh/CZO触媒を得た。

[0083] 以上の触媒について、CO吸着量を測定した。その方法は上記と同様とした。この結果を表5に示す。

[0084] [表5]

	製造条件		分散度
	担体	金属粒子	
実施例 6	CZO	Pt 錯体	0.41
実施例 7		Pt/Pd 錯体	0.45
実施例 8		Pt/Rh 錯体	0.42
比較例 4	CZO	Pt 原子状	1.18
比較例 5		Pt/Pd 原子状	1.09
比較例 6		Pt/Rh 原子状	1.12

[0085] 表5から、比較例の触媒の分散度は1に近いのに対し、実施例の触媒では分散度が0.5未満これらの触媒では貴金属が凝集して担持されていることを示す点ではアルミナ担体を用いた場合と同様である。但し、セリアを含むCZO担体を用いる場合、原子状担持ではアルミナ担体の場合よりも分散度が更に高くなっている。これは、アルミナ担体を用いた触媒では、焼成工程において触媒粒子の凝集がある程度は生じているのに対し、CZO担体の場合にはその強い相互作用により焼成雰囲気下でも触媒粒子の移動を制限するため凝集がほとんど生じないことによると考えられる。

[0086] 反応活性試験5

各触媒についてプロピレン分解反応試験を行い、50%転化温度を求めた。反応試験の方法、条件は反応活性試験3と同様にして行なった。その結果を表6に示す。

[0087] [表6]

	製造条件		50%転化温度		
	担体	金属粒子	製造直後	800°C × 5hr	1000°C × 5hr
実施例 6	CZO	Pt 錯体	148	212	218
実施例 7		Pt/Pd 錯体	134	173	169
実施例 8		Pt/Rh 錯体	141	182	184
比較例 4	CZO	Pt 原子状	254	328	302
比較例 5		Pt/Pd 原子状	262	302	289
比較例 6		Pt/Rh 原子状	248	318	298

[0088] 反応活性試験6

次に、熱処理時間を長時間とした場合の触媒活性の維持の有無について検討した。反応試験の方法、条件は反応活性試験4と同様にして行なった。その結果を表7に示す。

[0089] [表7]

	製造条件		50%転化温度		
	担体	金属粒子	製造直後	800°C × 5hr	800°C × 50hr
実施例 6	CZO	Pt 錯体	148	212	213
実施例 7		Pt/Pd 錯体	134	173	171
実施例 8		Pt/Rh 錯体	141	182	187
比較例 4	CZO	Pt 原子状	254	328	328
比較例 5		Pt/Pd 原子状	256	302	299
比較例 6		Pt/Rh 原子状	248	318	321

[0090] 以上のCZO担体を用いた触媒に関する2つの活性試験結果について、反応温度の上昇、反応時間の長期化により活性が低くなるのは、実施例及び比較例双方で見られる傾向であり、この点はアルミナ担体を用いた場合と同様である。しかし、実施例に係る触媒の場合、加熱温度の上昇、加熱時間の増大による転化温度に飽和点が

あり、加熱温度、時間が増大しても活性が低下しないようになっている。例えば、実施例7にかかる触媒では、製造直後の転化温度は134°Cであり、これを800°Cで5時間加熱すると173°Cとなり活性は低下する。だが、更に加熱温度を上げ(1000°C)、又は、加熱時間を増大させても(50時間、200時間)転化温度は170°C前後とほとんど変化しない(活性が向上するときもある)。このような、明確に現れる飽和点は、アルミナ担体触媒(実施例1～3)では見られない現象である。従って、耐久性の観点のみからすれば、実施例6～8の触媒の方が好適な触媒である。

[0091] 一方、比較例4～6にかかる触媒にも活性の低下に飽和点が見られること自体は実施例6～8と同様である。しかしながら、これら比較例に係る触媒はそもそも活性が低く、比較例1、2のアルミナ担体触媒よりも低活性の触媒である。

[0092] CZO担体を用いた実施例6～8、比較例4～6に係る触媒に関して上記のような挙動が見られたのは、CZO担体が有する相互作用である。即ち、実施例4～6にかかる触媒では、担持工程においてクラスター状の触媒粒子を担持しているので初期活性が高く、また、その後の加熱処理の際もCZO担体の相互作用と相俟って触媒粒子を凝集させることなく活性を維持することができる。特に、実施例7、8のような複数の触媒金属を合金化させる触媒では極めて高い初期活性、活性低下の抑制効果が見られる。

[0093] 一方、比較例の原子状担持による触媒では、焼成処理及びその後の反応試験時の加熱処理のもとでも、ランダムに分散担持された触媒金属が担体の相互作用により移動することができない。従って、製造後、熱処理を受けても触媒粒子は凝集することなくその粒径を維持し、活性の低下は抑制されている。しかし、製造直後の初期段階の触媒で触媒粒子の凝集がほとんど生じていないため、たとえ維持できるとしてもその活性は低い。また、比較例5、6は、原子状担持により触媒金属の合金化を図ろうとして作製された触媒であるが、これらに関する試験結果から、それが困難であることを示している。これは、CZOのような強い相互作用を有する担体では、原子状担持によりランダムに分散させた触媒粒子を移動させて合金化することはきわめて困難であり、通常の焼成処理の下では担持直後とほとんど変化のない触媒が得られたためと考えられる。

[0094] 以上、アルミナ、CZOの2種類を担体とした触媒についての検討を説明したが、これらの結果については、耐久性において多少異なる傾向は見られた。しかし、これは担体自身が有する相互作用の強弱による相違である。本発明では、(1)クラスター化した触媒粒子を担持工程でダイレクトに担持し、これにより活性そのものを向上させることができ、(2)合金化を図る際にについても、焼成処理に頼ることなく担持工程で設計どおりに合金化された触媒粒子を担持できる。従って、本発明により製造される触媒は、担体の種類による挙動の相違はあっても、前記2点の効果は担体の種類によらずに発現されるものであり、用途(反応温度、雰囲気)、要求特性(活性重視か耐久性重視か)に応じた担体の選定を行い、本発明を適用することで好適な触媒を得ることができる。

[0095] C-1:補助金属に関する検討(NO_x吸蔵還元型触媒への応用)

ここでは、補助金属としてバリウムを担持させた触媒を製造し、NO_x吸蔵還元型触媒としての性能の評価を行なった。

[0096] 実施例9(Pt/Rh/Ba/Al₂O₃触媒)

ジニトロジアンミン白金硝酸溶液3.97g(Pt濃度4.54wt%)と硝酸ロジウム溶液0.20g(Rh濃度10.0wt%)とを混合し、更に、平均分子量50000のポリエチレンイミン1.92gを混合して複合錯体を得た。そして、この溶液を20gのアルミナが分散した懸濁液に滴下し、30分攪拌した後、アンモニアを加えアルミナに複合錯体を吸着させた後、懸濁液をろ過し、得られた粉末を110°Cで乾燥し、これを3%水素/窒素気流中500°Cで1時間還元処理を施し、更に、空气中450°Cで2時間焼成した。

[0097] その後、酢酸バリウム10.22gを30mLの水に溶解した溶液に、この粉末を一晩浸漬し、次いでこの懸濁液を蒸発乾固した。得られた粉黛を110°Cで乾燥した後、空气中600°Cで3時間焼成してPt/Rh/Ba/Al₂O₃触媒を得た。

[0098] 実施例10(Pt/Rh/Ba/Al₂O₃触媒(還元処理なし))

実施例4において、複合錯体を吸着させたアルミナを110°Cで乾燥した後、還元処理を行なわずに空气中450°Cで2時間焼成した触媒(Pt/Rh/Al₂O₃触媒)に、実施例4と同様にBaを担持させてPt/Rh/Ba/Al₂O₃触媒を得た。

[0099] 比較例7(Pt/Rh/Ba/Al₂O₃(原子状担持))

ジニトロジアンミン白金硝酸溶液3.97g(Pt濃度4.54wt%)と硝酸ロジウム溶液0.20g(Rh濃度10.0wt%)とを混合し、この溶液を20gのアルミナが分散した懸濁液に滴下して吸着させた後、懸濁液をろ過し、得られた粉末を110°Cで乾燥し、空気中450°Cで2時間焼成した。

[0100] その後、酢酸バリウム10.22gを30mLの水に溶解した溶液に、この粉末を一晩浸漬し、次いでこの懸濁液を蒸発乾固した。得られた粉黛を110°Cで乾燥した後、空気中600°Cで3時間焼成してPt/Rh/Ba/Al₂O₃触媒を得た。

[0101] 反応活性試験7

次に、実施例9、10及び比較例7に係る触媒について、NOx吸蔵量を測定した。この試験は、各触媒と下記組成のNOxを含有する反応ガスとを接触させて、飽和するまでガス吸蔵を行わせ、NOx吸蔵量をTG-DTA(熱質量-示差熱分析)にて測定した。表8は、その結果を示す。

[0102] 反応ガス組成: 一酸化炭素 1000ppm

酸素 5%

窒素 残

反応温度: 300°C

反応ガス流速: 250mL/min·g(cat.)

[0103] [表8]

	製造条件		NOx吸蔵量(mg/g-cat)	
	担体	金属粒子	製造直後	800°C × 5hr
実施例 9	Al ₂ O ₃	Pt/Rh+Ba 錯体	21.5	13.3
実施例 10		Pt/Rh+Ba 錯体 (還元無)	17.3	14.6
比較例 7	Al ₂ O ₃	Pt/Rh+Ba 原子状	12.6	8.2

[0104] 表8から、複合錯体を経て製造される実施例9、10に係る触媒は、従来の原子状金属担持の触媒と比較して、NOx吸蔵量に優れることができた。この優位性は、高温加熱した後も維持される。

[0105] C-2:補助金属に関する検討(VOC触媒への応用)

ここでは、実施例1に係る触媒に補助金属としてカリウムを担持させた触媒を製造し、トルエンの浄化試験を行なった。

[0106] この試験では、反応試験2と同様、触媒をスラリー状(溶媒:水)にし、このスラリーに炭酸カリウムを混合し、ハニカム構造体を浸漬して触媒体を製造した。ここで貴金属担持量は1g/Lとし、カリウム担持量は0.5g/Lとなるように調整した。そして、触媒体にトルエン含有ガス(トルエン濃度300ppm)をSV60000h⁻¹で通過させ、触媒入口温度を変化させつつ浄化率を測定して評価した。

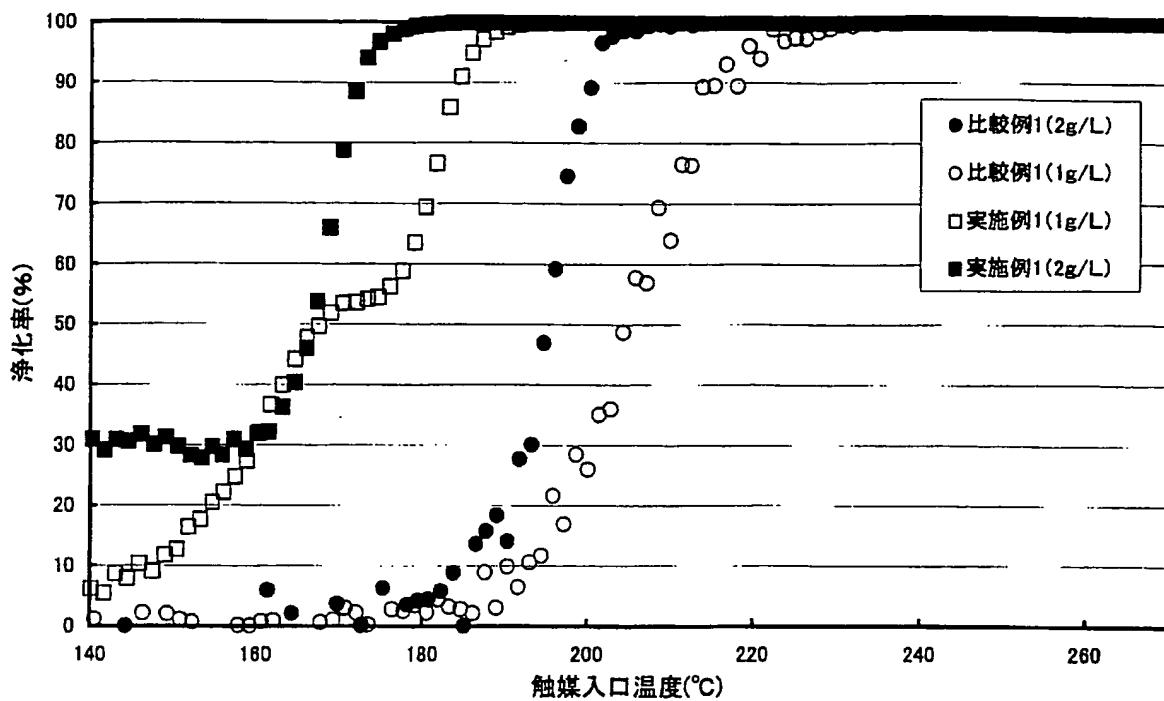
[0107] 図2は、この試験結果を示す。図2では、カリウム未添加の実施例1に係る触媒を用いた結果を併せて示している。図2からわかるように、補助金属であるカリウムの添加により、浄化温度はカリウム未添加の実施例1より更に低温側にシフトし、VOC浄化に対し更なる高活性を示すことがわかる。この点、トルエンの転化は、反応中間体である安息香酸の分解が律速となるため、実施例1に係る触媒ではトルエンを完全に分解するには比較的高温を要する(それでも比較例1よりはるかに低温である)。カリウムを添加することで浄化温度が更に低温側にシフトしたのは、カリウム添加により触媒上の安息香酸の吸着サイトが増加し、安息香酸の分解が促進されたためと考えられる。

請求の範囲

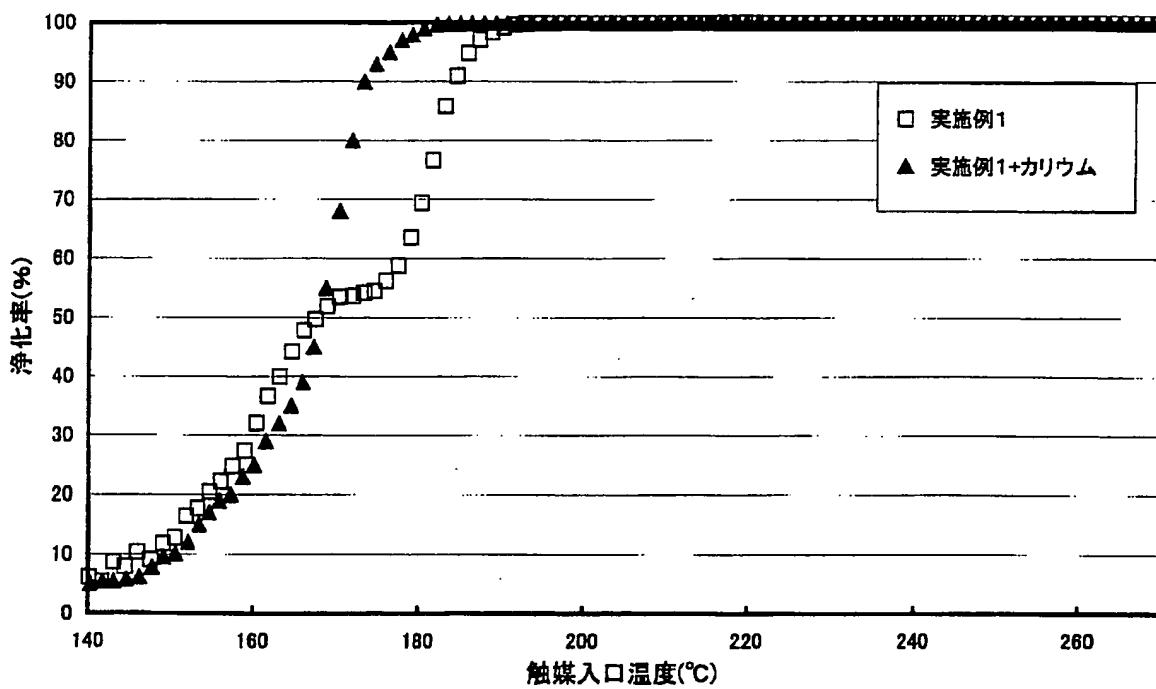
- [1] 原子数10～50000の1種又は2種以上の金属種と、前記金属種に結合する有機物とからなる複合錯体を、1種又は2種以上の金属酸化物、又は、カーボンからなる多孔質担体に担持し、前記多孔質担体を焼成してなる触媒。
- [2] 複合錯体担持後の担体を焼成する前後のいずれかで還元してなる請求項1記載の触媒
- [3] 複合錯体は、水溶性である請求項1又は請求項2記載の触媒。
- [4] 複合錯体を構成する有機物は、窒素、カルボキシル基、カルボニル基、アルコール基の少なくともいずれか一つを分子内に有する請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の触媒
- [5] 複合錯体を構成する有機物は、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリ(N-カルボキシメチル)エチレンイミン、ポリ(N, N-ジカルボキシメチル)アリルアミン、又は、これらを少なくとも1種以上含む共重合体である請求項4記載の触媒。
- [6] 有機物は、ポリアミノ酸、多糖類である請求項4記載の触媒。
- [7] 1種又は2種以上の金属イオンは、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、銀、金、イリジウムの少なくともいずれかのイオンである請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の触媒。
- [8] 多孔質担体は、セリア、セリアージルコニア、セリアージルコニア-イットリア、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニアのいずれかである請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の触媒。
- [9] 多孔質担体は、アルミニウム、ジルコニウム、ケイ素、チタン、ランタン、セリウム、ネオジウム、イットリウムの少なくとも一つを含む請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の触媒。
- [10] 更に、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類金属元素の少なくともいずれかが担持された請求項1～請求項9のいずれか1項に記載の触媒。
- [11] アルカリ金属元素は、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムである請求項10記載の触媒。

- [12] アルカリ土類金属元素は、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムである請求項10記載の触媒。
- [13] 希土類金属元素は、ランタン、セリウムである請求項10記載の触媒。
- [14] 1種又は2種以上の金属の金属塩を含む金属塩溶液を製造する工程と、
前記金属塩溶液と、有機物と、1種又は2種以上の金属酸化物からなる多孔質担
体とを溶媒に分散させ、原子数10—50000の1種又は2種以上の金属イオンと、前
記金属イオンに結合する有機物とからなる複合錯体を形成しつつ、該複合錯体を該
多孔質担体上に担持させる工程と、
前記複合錯体が担持された担体を焼成する工程と
を含む触媒の製造方法。
- [15] 複合錯体の担持工程後、担体を焼成する前後いずれかで、担体を還元処理すること
で多孔質担体上の金属イオンを還元させる工程を更に含み、該還元工程後担体を
焼成する請求項14記載の触媒の製造方法。
- [16] 有機物は、窒素、カルボキシル基、カルボニル基、アルコール基の少なくともいずれ
か一つを分子内に有する請求項14又は請求項15記載の触媒の製造方法。
- [17] 有機物は、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ポリ
ビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリ(N—カルボキシメチル)エチレンイミン、
ポリ(N, N—ジカルボキシメチル)アリルアミン、又は、これらを少なくとも1種以上含む
共重合体である請求項16記載の触媒の製造方法。
- [18] 有機物は、ポリアミノ酸、多糖類である請求項16記載の触媒の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005116

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J23/44, 23/42, 23/46, 23/58, 23/63, 37/02, 37/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J21/00-38/74, B01D53/86, 94

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-102701 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 09 April, 2002 (09.04.02), Comparative example 6 (Family: none)	1, 2, 7-9, 14, 15
A		3-6, 10-13, 16-18
X	WO 99/32223 A1 (Toyota Motor Corp.), 01 July, 1999 (01.07.99),	1, 3-5, 7-14, 16, 17
Y	Claims 1, 2, 5; page 8, lines 14 to 16; examples & US 6440378 B1	6, 18
A	& EP 1043065 A1	2, 15

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"S" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 June, 2005 (21.06.05)Date of mailing of the international search report
05 July, 2005 (05.07.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005116

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-279818 A (Tanaka Kikinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha), 10 October, 2000 (10.10.00),	1, 3-5, 7-14, 16, 17
Y		6, 18
A	Claim 1; Par. Nos. [0030] to [0042] (Family: none)	2, 15
X	JP 59-160536 A (Hitachi, Ltd.), 11 September, 1984 (11.09.84),	1, 3-10, 13, 14, 16-18
Y	Claims 1, 2; page 4, upper left column, lines	6, 18
A	2 to 6; examples & US 4537873 A	2, 11, 12, 15
A	JP 2002-001119 A (Tanaka Kikinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha et al.), 18 January, 2002 (18.01.02), (Family: none)	1-18
A	JP 10-216517 A (Toyota Motor Corp. et al.), 18 August, 1998 (18.08.98), & US 6083467 A & DE 19804587 A1	1-18
A	JP 08-506757 A (Studiengesellschaft Kore mbH.), 23 July, 1996 (23.07.96), & WO 92/18246 A1 & US 5641723 A & EP 579668 A1	1-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int.Cl.⁷ B01J23/44, 23/42, 23/46, 23/58, 23/63, 37/02, 37/16

B. 調査を行った分野
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int.Cl.⁷ B01J21/00-38/74, B01D53/86, 94

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-102701 A (株式会社豊田中央研究所) 2002.04.09 比較例 6 (ファミリーなし)	1, 2, 7-9, 14, 15
A		3-6, 10-13, 16-18
X	WO 99/32223 A1 (トヨタ自動車株式会社) 1999.07.01 請求項 1, 2, 5, 第 8 頁第 14-16 行, 実施例	1, 3-5, 7-14, 16, 17
Y	& US 6440378 B1 & EP 1043065 A1	6, 18
A		2, 15

□ C欄の続きにも文献が列挙されている。

□ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 21. 06. 2005	国際調査報告の発送日 05. 7. 2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 大工原 大二 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 3343

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	JP 2000-279818 A (田中貴金属工業株式会社) 2000. 10. 10 請求項 1, [0030]-[0042] 段落	1, 3-5, 7-14, 16, 17
Y	(ファミリーなし)	6, 18
A		2, 15
X	JP 59-160536 A (株式会社日立製作所) 1984. 09. 11 請求項 1, 2, 第 4 頁左上欄第 2-6 行, 実施例	1, 3-10, 13, 14 , 16-18
Y	& US 4537873 A	6, 18
A		2, 11, 12, 15
A	JP 2002-001119 A (田中貴金属工業株式会社 外 1 名) 2002. 01. 08 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 10-216517 A (トヨタ自動車株式会社 外 1 名) 1998. 08. 18 & US 6083467 A & DE 19804587 A1	1-18
A	JP 08-506757 A (シュトウディエンゲゼルシャフト・コーレ・ミット ト・ベシュレンクテル・ハフツング) 1996. 07. 23 & WO 92/18246 A1 & US 5641723 A & EP 579668 A1	1-18